



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 500 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 400502 - I

H4.SMR/193 - 5

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"Les Matériaux de la Photoélectrochimie"

Pierre Chartier
Université Louis Pasteur
Strasbourg, France

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

LES MATÉRIAUX
DE LA PHOTOÉLECTROCHIMIE

par Pierre CHARTIER

Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide
U.A. au CNRS n° 405
Université Louis Pasteur
1-4, rue Blaise Pascal, 67000 STRASBOURG (France)

RESUME

Après le rappel des principes de la conversion photoélectrochimique de la lumière, on discute les critères de choix des matériaux semiconducteurs pour les photocathodes et photoanodes. On fait ensuite une revue des progrès les plus récents et on termine par l'analyse des perspectives d'avenir.

INTRODUCTION

On ignore généralement que dès 1955 Brattain, Garret et Bardeen avaient étudié la jonction germanium-électrolyte, et mis en évidence ses propriétés rectificatrices. Cette interface était, à l'époque, plus facile à obtenir que l'interface métal-semiconducteur (dont la technique de réalisation ne fut maîtrisée qu'une dizaine d'années plus tard), mais à partir des années 1960 on a vu naître et se développer, essentiellement sous l'impulsion de l'école allemande de Gerischer ⁽¹⁾, l'électrochimie des semiconducteurs, discipline qui se situe à la charnière de l'électrochimie et de la physique du solide. La jonction semiconducteur-électrolyte, bien que présentant une très grande analogie avec la jonction semiconducteur-métal, est cependant de nature différente en raison des propriétés oxydo-réductrices des électrolytes et de la nature particulière des phénomènes interfaciaux aux interfaces solides-liquides (adsorption spécifique) ^(1 - 4).

Il a fallu le premier choc pétrolier, en 1973, et la prise de conscience qui s'en est suivie en matière énergétique, pour que l'électrochimie des semiconducteurs s'oriente résolument vers les applications possibles des jonctions semiconducteur-électrolyte dans des systèmes de conversion. En effet, la jonction semiconducteur-électrolyte est siège d'un effet photovoltaïque sous éclairnement, et peut donc convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ses avantages sont sa simplicité de formation (simple immersion), des rendements élevés, la possibilité de stockage dans le même dispositif, la réalisation de réactions chimiques dans des conditions très sélectives, son facteur limitant étant la forte tendance à la corrosion du semiconducteur.

La France, par l'intermédiaire du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), dans le cadre du Programme Interdisciplinaire de Recherche sur les Sciences pour l'Energie et les Matières Premières (PIRSEM), et de l'AFME (Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie), a soutenu un effort de recherche tout à fait comparable à celui d'autres nations (Japon, USA en particulier) en créant en 1983 le GRECO (Groupement de Recherches Coordonnées) "Photoélectrodes semiconductrices", qui regroupe et coordonne les activités de dix laboratoires français travaillant dans les secteurs de l'électrochimie, la physique de la matière condensée, la chimie des solides, la physicochimie des interfaces et la photochimie.

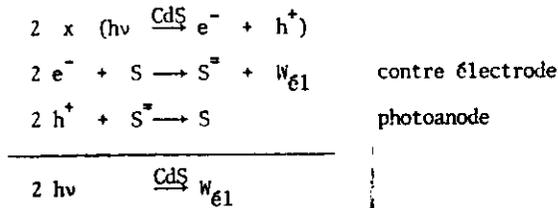
En juillet 1986, la 6ème Conférence Internationale sur la Conversion et le Stockage de l'Energie Solaire, qui s'est tenue à Paris et à laquelle le GRECO a très largement contribué, a permis de faire le point sur les progrès les plus récents dans le domaine ⁽⁵⁾. De plus, il apparaît nettement que les recherches effectuées ces dernières années auront des retombées importantes dans d'autres secteurs que celui de la conversion d'énergie.

I - PRINCIPES DE LA CONVERSION PHOTOELECTROCHIMIQUE DE LA LUMIERE

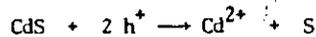
A l'interface d'un semiconducteur et d'un électrolyte, il s'établit une barrière de potentiel électrique tout comme à l'interface semiconducteur-métal, (Fig. 1a). La jonction ainsi réalisée a les caractéristiques d'une diode SCHOTTKY, et est le siège d'un effet photovoltaïque si elle est éclairée par une lumière dont les photons ont une énergie supérieure au gap du semiconducteur. Les paires électrons-trous créés sont séparés par le champ électrique que la barrière de potentiel établit à travers la région de charges d'espaces (rce). Pour un semiconducteur de type n, les électrons, e^- , sont entraînés vers le sein du semiconducteur, puis vers le circuit électrique extérieur, où ils pourront fournir du travail électrique (conversion directe en électricité). (Fig. 2)

Les trous, h^+ , seront entraînés vers l'interface où ils pourront oxyder des espèces chimiques. La contre électrode est une électrode métallique (Pt, C) où les électrons pourront réduire des espèces chimiques (2 - 4).

Cellule autorégénérante : les électrons régénèrent à la contre électrode (cathode) les espèces consommées à l'électrode semiconductrice (photoanode). Exemple : pile photoélectrochimique CdS/Na₂S, S, NaOH/C :



Cette photopile est sans doute une des premières à avoir été étudiée. Le couple rédox S/S²⁻ a un rôle stabilisateur, et supprime la réaction parasite de photocorrosion :



qui détruit le semiconducteur. La stabilité des matériaux semiconducteurs dans ces systèmes est souvent très réduite à cause de la photocorrosion.

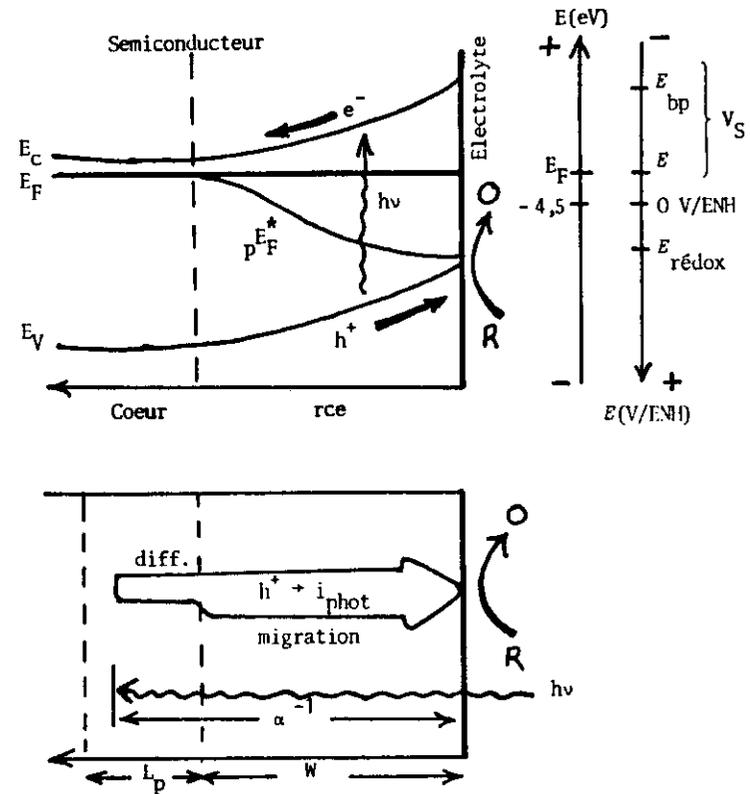


Fig. 1 : Profil de la jonction semiconducteur-électrolyte sous éclairage. a : courbures des bandes d'un SC type n : p_{F^*} est le quasi niveau de Fermi des trous, qui traduit l'augmentation de leur concentration dans la rce ; on a placé en regard de l'échelle absolue des énergies (E(eV)) l'échelle électrochimique (E(V/ENH)) : on passe de l'une à l'autre par la transformation :

$$E(eV) = -q E(V/ENH) - 4,5$$

Les bords de bandes sont fixes dans ce modèle et E_{bp} correspond à E_F quand les bandes sont plates.

b : origine du photocourant dû aux h^+ créés : α^{-1} est la profondeur de pénétration des photons et i_{ph} est la somme du courant de diffusion venant du coeur et du courant de migration dans la rce .

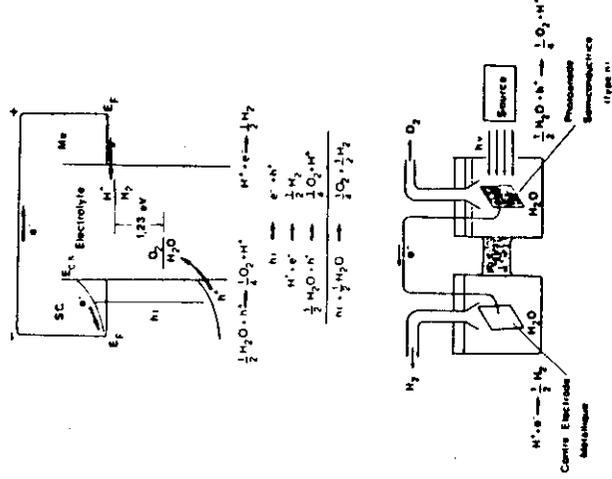
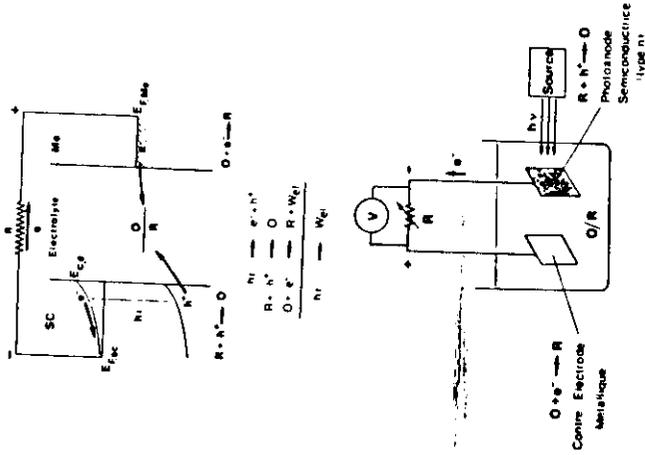
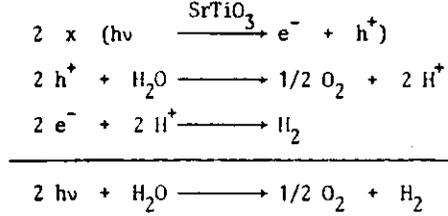


Fig 2 : Principes de fonctionnement de cellules photoélectrochimiques autorégénérantes (conversion directe en électricité) et de photoélectrolyse ou photoélectrosynthèse (conversion en une espèce chimique à haute teneur énergétique)

Cellule de photoélectrolyse : on fait en sorte que une au moins des réactions d'électrodes produisent un combustible qu'on recueille. Exemple : SrTiO₃/NaOH/Pt , qui photoélectrolyse H₂O . Les couples rédox mis en jeu sont ici ceux de l'eau (NaOH n'assurant que la conductibilité et fixant le pH) : O₂/H₂O à la photoanode (SrTiO₃) et H⁺/H₂ à la cathode (Pt) :



Le bilan net est la photoélectrolyse de H₂O (les électrodes sont simplement court-circuitées donc il n'y a pas de production de travail électrique qui réduirait le rendement de conversion chimique), avec production de H₂ à la contre-électrode.

Notons enfin que si le semiconducteur est de type p , il faut inverser la nature des différents processus, mais les principes de fonctionnement restent identiques.

La caractéristique photocourant-tension (Fig. 3a), à une jonction semiconducteur électrolyte (et qui est celle de la cellule complète si les résistances internes sont négligeables et si la réaction électrochimique à la contre-électrode est très rapide), est donnée par la relation :

$$i_{ph} = q \phi_0 \left(1 - \frac{\exp - \alpha W_0 (E - E_{bp})^{1/2}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (1)$$

Dans cette relation, i_{ph} est le photocourant, q la charge élémentaire, φ₀ le flux incident de photons monochromatiques, α le coefficient d'absorption, L_p la longueur de diffusion des trous (pour un SC de type n), E_{bp} le potentiel de bandes plates (mesuré par rapport à une électrode de référence au contact de l'électrolyte), E le potentiel d'électrode par rapport à la même référence. W₀ = (2 εε₀/q N_D)^{1/2}

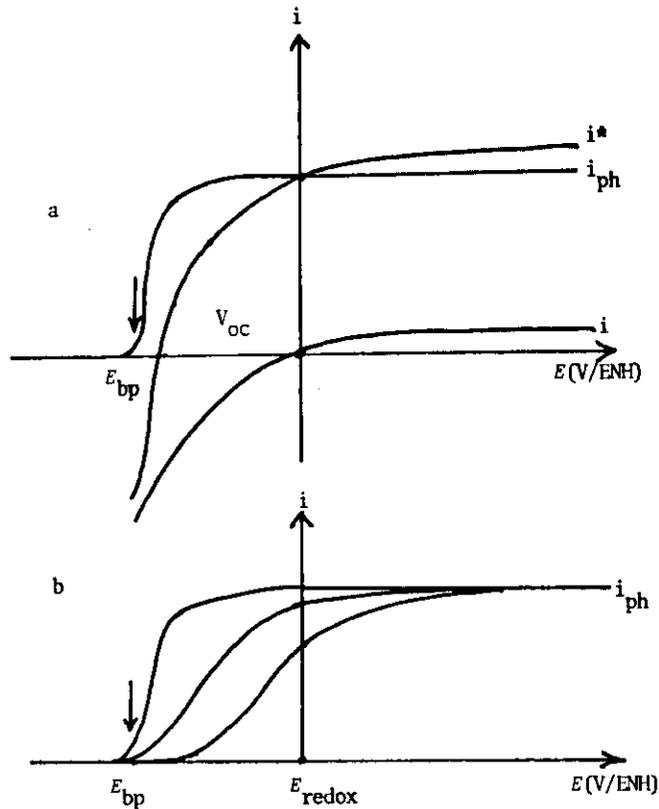


Fig. 3 : Caractéristique photocourant-tension

- a : forme selon la relation (1) ; la forme de la courbe i^* (courant total sous éclaircissement) - i (courant dans le noir) dans le quadrant supérieur gauche représente la caractéristique d'une photopile autorégénérante type CdS/Na₂S, S, NaOH/C.
- b : dégradation de la caractéristique quand le matériau contient des centres de recombinaisons (cœur et surface) de plus en plus nombreux et efficaces.

est la largeur de la barrière de potentiel à travers la région de charges d'espace (rce) quand sa hauteur est de 1 volt - (ϵ est la constante diélectrique relative du matériau, ϵ_0 la constante diélectrique absolue du vide et N_D la densité de porteurs majoritaires (électrons dans le cas d'un semiconducteur de type n)).

Si on désigne par V_s la hauteur de la barrière de potentiel à travers la rce, on a, en fonction de E , pour $E > E_{bp}$, l'identité :

$$V_s \equiv E - E_{bp} \quad (2)$$

Plus la barrière de potentiel est élevée, plus le champ électrique est intense, et plus la courbure des bandes est forte.

L'examen de la formule et des différentes grandeurs qui la composent permet de définir les principaux paramètres électro-optiques que doit posséder le matériau idéal. Le rendement quantique étant donné par le rapport $i_{ph}/q \phi_0$, il sera proche de 1 si le second terme dans le crochet est voisin de zéro. On voit que pour avoir une caractéristique la plus carrée possible, il faut essentiellement que le produit $\alpha W_0 (E - E_{bp})^{1/2}$ soit grand pour toute valeur de $E - E_{bp}$, ce qui implique un coefficient d'absorption élevé et surtout un potentiel de bande plate E_{bp} le plus négatif possible, donc une courbure de bande importante. Ce point est un critère essentiel du choix du matériau (voir paragraphe suivant), d'autant plus que le photopotential en circuit ouvert, V_{oc} , sera d'autant plus grand que E_{bp} sera négatif, d'après :

$$V_{oc} = E_{bp} - E_{redox} \quad (3)$$

où E_{redox} est le potentiel rédox du couple oxydo-réducteur (Fig. 1).

On voit aussi qu'on aura intérêt à avoir L_p , le plus grand possible (absence de recombinaisons des trous à des centres de recombinaisons).

Toutefois, avec les matériaux réels, les photocaractéristiques obtenues expérimentalement, (Fig. 3b), s'écartent de celle que prédit la

relation (1), car celle-ci repose sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, dont les principales sont :

- absence de recombinaisons en surface (dans des états de surface localisés) ou dans la rce (où on suppose que le tri des paires électrons-trous par le champ électrique est si rapide qu'il empêche toute recombinaison)
- les recombinaisons au sein du matériau sont prises en compte, mais contrôlées par la diffusion uniquement
- le transfert des charges à l'interface SC - électrolyte n'est pas une étape limitative.

Le problème des recombinaisons au sein du semiconducteur est un sérieux problème, dans la mesure où il n'est guère concevable qu'un dispositif appliqué utilise un jour des monocristaux trop coûteux. Il est nécessaire de trouver un compromis entre l'avantage que présente la jonction solide-liquide dans l'utilisation de solides polycristallins, particulièrement en couches minces, et la présence de nombreux centres de recombinaisons inhérents à la structure polycristalline (joints de grains).

Il est vraisemblable que les meilleurs résultats, utilisables dans la pratique, seront atteints avec des matériaux d'électrodes obtenus en couches minces épitaxiées.

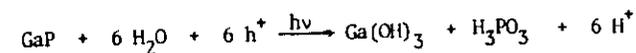
Le problème des recombinaisons de surface est plus délicat, car les états de surface peuvent être liés à l'existence des liaisons pendantes en surface qui servent de centre de recombinaison.

Enfin, il est bien évident que le matériau semiconducteur doit être parfaitement stable, c'est à dire ne pas subir de photodécomposition.

Stabilité des semiconducteurs

Les critères thermodynamiques de stabilité prennent en compte l'enthalpie libre ΔG_{dec} de la réaction de décomposition ($p \Delta G_{dec}$ pour une décomposition anodique (h^+) et $n \Delta G_{dec}$ pour une décomposition cathodique (e^-)) qui est calculable à partir des données des tables thermodynamiques usuelles. L'enthalpie libre de décomposition est comparée à l'énergie des bords des bandes du semiconducteur.

Prenons l'exemple de GaP : la réaction de décomposition anodique met en jeu $6 h^+$:

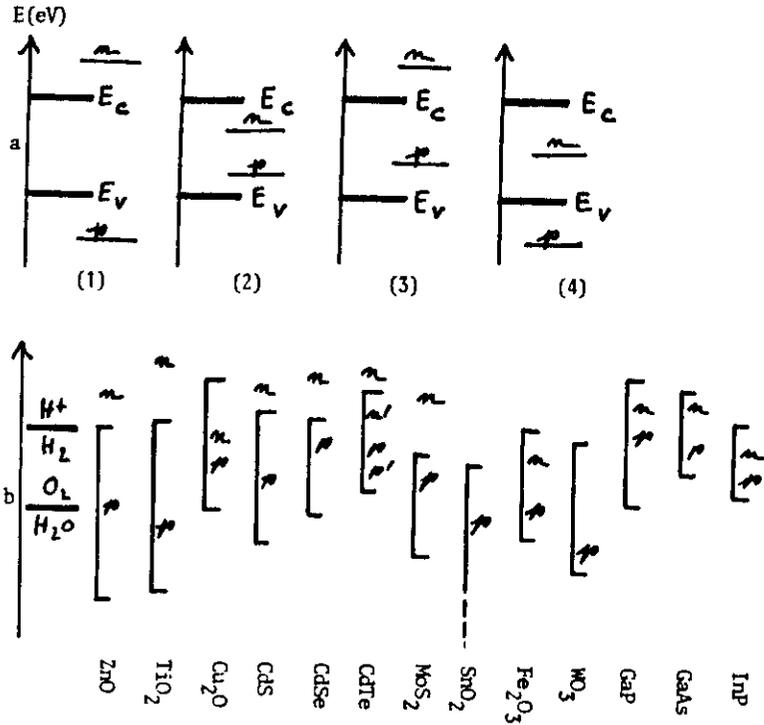


et on calcule $p \Delta G_{dec} = -170 \text{ kJ mol}^{-1}$ ce qui, à pH 7, sur l'échelle électrochimique (Fig.) correspond à $p E_{dec} = -0,71 \text{ V/ENH}$, soit par rapport au vide, à $p E_{dec} = -(-0,71) - 4,5 = -3,79 \text{ eV}$.

La figure 4a indique les conditions thermodynamiques de stabilité et d'instabilité suivant les dispositions relatives des bords des bandes et des potentiels de décomposition. La figure 4b montre qu'aucun semiconducteur usuel n'est thermodynamiquement totalement stable. Ou bien le matériau est instable anodiquement (CdS) ou anodiquement et cathodiquement (GaP, GaAs, InP).

L'adsorption de certaines espèces (cations métalliques, I_2, \dots) peut améliorer notablement la stabilité de certains semiconducteurs en modifiant les énergies des bords de bandes. Ainsi l'adsorption de I_2 améliore la stabilité de n - GaAs.

Le modèle thermodynamique ne tient pas compte des effets cinétiques. Il indique seulement la tendance qu'a un matériau à se décomposer. Si, dans le cas où un matériau a, par exemple, tendance à se décomposer anodiquement, on utilise un couple rédox pour lequel la cinétique de réactions avec les trous est beaucoup plus rapide que celle de la réaction de décomposition anodique, cette dernière peut être plus ou moins complètement inhibée, même si elle est énergétiquement plus favorable. C'est par exemple le cas du couple S/S^{2-} vis-à-vis de la photo-décomposition de



CdS dans la photopile CdS/ Na_2S , S, NaOH/C (voir plus haut). Un autre exemple est le système n - GaAs/Se, Se^{2-} , connu pour sa très grande stabilité. La réaction de décomposition est thermodynamiquement plus favorable : $p^{E_{dec}} = -0,86$ V/ENH alors que le potentiel rédox du couple Se/ Se^{2-} est $E(Se/Se^{2-}) = -0,71$ V/ENH. En pratique la cinétique de transfert via l'ion Se^{2-} est plus efficace, assurant la stabilisation de n - GaAs.

Fig. 4 : Critères thermodynamiques de stabilité

(n symbolise $n^{E_{dec}}$ et p symbolise $p^{E_{dec}}$)

a : (1) stable ; (2) instable ; (3) décomposition anodique possible ; (4) décomposition cathodique possible

b : situation, à pH 7, pour divers semiconducteurs.

II - CRITERES DE CHOIX DES MATERIAUX SEMICONDUCTEURS POUR LA PHOTOELECTROCHIMIE

Dans la perspective de la conversion énergétique, trois critères doivent être satisfaits :

- largeur de bande interdite faible
- courbure de bande importante
- stabilité.

Nous discuterons successivement le cas des semiconducteurs élémentaires et celui des semiconducteurs composés.

1) Semiconducteurs élémentaires

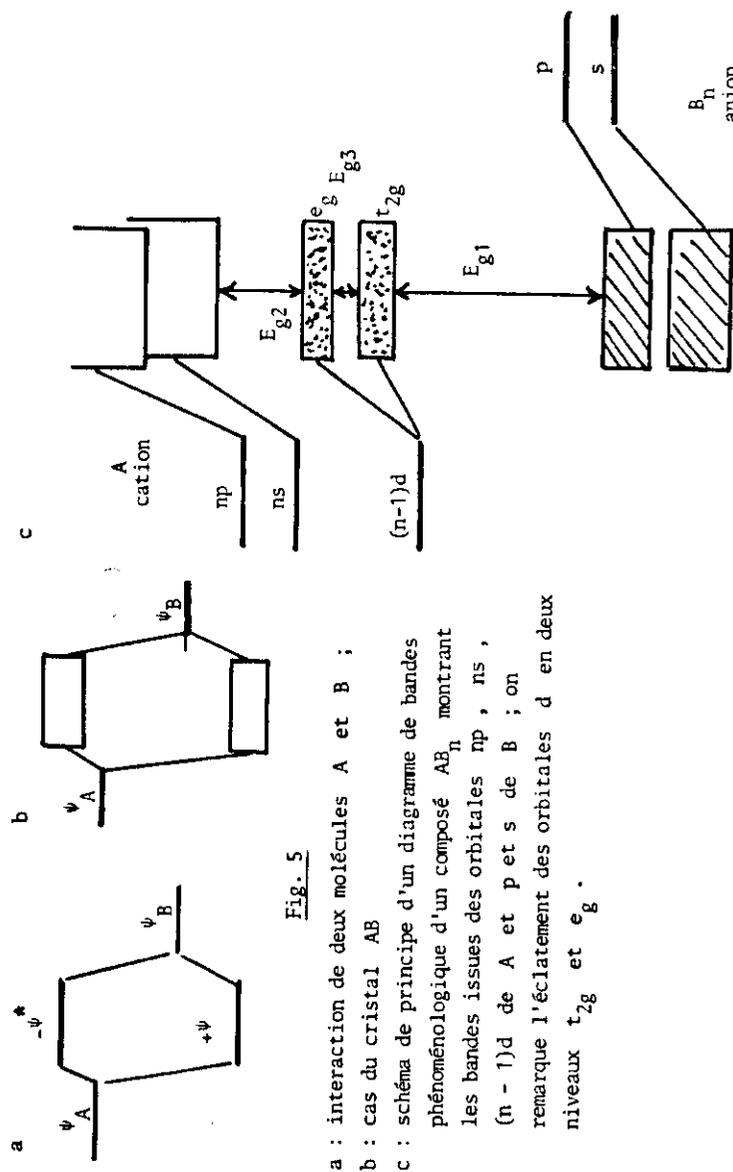
Seul le silicium fait l'objet de recherche. Il n'y a pas lieu de décrire ici ce matériau, qui vous est amplement décrit par ailleurs. Avec son gap de 1,1 eV il est évidemment particulièrement bien adapté au spectre solaire. Son inconvénient majeur est sa forte instabilité au contact de l'électrolyte et sous éclairage par photocorrosion. Cet inconvénient se retrouvera avec les semiconducteurs composés II-VI et III-V qui sont abordés au paragraphe suivant. Nous verrons que des résultats encourageants ont été obtenus en protégeant le semi-conducteur par une couche de métal, d'oxyde ou en modifiant chimiquement sa surface par un polymère greffé, et en utilisant un couple rédox (cellules autorégénérantes) rapide, particulièrement dans une conformation de cellule en couche mince d'électrolyte.

2) Semiconducteurs composés (6 - 8)

Soient deux atomes A et B, B étant plus électronégatif que A, ce qui signifie que son orbitale inoccupée la plus haute possède (à l'état isolé) une énergie plus négative que l'orbitale correspondante de A. L'édifice le plus simple qu'ils puissent former est la molécule AB, dont les fonctions d'onde des orbitales moléculaires sont respectivement :

$$+\psi = C_1\psi_A + C_2\psi_B \quad \text{liante}$$

$$-\psi^* = C_3\psi_A + C_4\psi_B \quad \text{antiliante}$$



Si la différence d'électronégativité entre A et B est très forte, on admet que ψ_B contribue de façon prépondérante à l'orbitale moléculaire liante et ψ_A à l'orbitale moléculaire antiliante.

Pour un cristal, les niveaux discrets des orbitales moléculaires s'étendront en bandes. La bande de valence est de caractère essentiellement anionique et la bande de conduction essentiellement cationique.

Dans un champ cristallin octaédrique la dégénérescence des orbitales d est levée. Les orbitales d éclatent en deux niveaux énergétiques, de symétries t_{2g} et e_g , qui pourront participer, respectivement, à des liaisons π (recouvrement latéral d'orbitales) et σ (recouvrement longitudinal).

On obtient ainsi un modèle de bande qui met en jeu les orbitales atomiques $(n-1)d$, ns et np du cation et $2p$ de l'anion (O^{2-} , S^{2-}) dans un environnement octaédrique (Fig. 5).

- Les bandes hachurées correspondent à des orbitales liantes, de caractère anionique, et sont toujours pleines.
- Les électrons d du cation rempliront les orbitales $d_{\pi}^*(t_{2g})$ et $d_{\sigma}^*(e_g)$.

Suivant la nature du cation, donc suivant le taux de remplissage de son niveau d, et suivant la structure cristalline du composé (la symétrie du cristal) le schéma restera le même dans son principe. Celui représenté sur la figure 5 correspond aux cas extrêmes :

- Oxydes de métaux de transition à bande d peu remplie (TiO_2 , $SrTiO_3$, Nb_2O_5 , V_2O_5 , WO_3).
La largeur de bande interdite est E_{g1} , car seules les bandes hachurées sont remplies.
- Chalcogénures II-VI ou composés III-V, d'éléments à bande d pleine (CdS , $CdSe$, $CdTe$, $AsGa$, GaP , ...).

La largeur de bande interdite est E_{g2} , car les bandes e_g et t_{2g} sont remplies.

On comprend qu'une famille isostructurale présente le même diagramme dans lequel les énergies relatives des bandes doivent varier dans le même sens que les énergies des orbitales atomiques.

La Fig. 6 montre que, pour un même cation d'éléments situés dans une même colonne, E_c varie peu, tandis que E_v évolue vers des valeurs d'autant plus élevées que les orbitales externes de l'anion appartiennent à une période élevée (2p, 3p, 4p, 5p). Corrélativement on observe une diminution du gap.

Le diagramme de bandes va donc orienter le choix des semi-conducteurs utilisables en photoélectrochimie en fonction des critères qui ont été énoncés plus haut.

Or ces critères ne sont pas indépendants les uns des autres. La courbure de bande importante impose que E_c soit situé à des énergies les plus élevées possibles, donc que le cation soit fortement électropositif. Dans ces conditions, un faible gap implique que E_v soit situé à une énergie relativement haute. Ceci est contradictoire avec le critère de stabilité, qui suit l'évolution de la B.V.. Les trous photo-générés participeront d'autant moins facilement à un phénomène de photodécomposition que l'anion sera plus électronégatif (avide d'électrons), donc E_v bas. En ce sens on voit que les oxydes (anion O^{2-}) sont les plus stables.

On se trouve donc devant le dilemme suivant : trouver des composés pour lesquels E_c est haut (courbure de bandes importante) E_v bas (bonne stabilité) et $E_g = E_c - E_v$ faible !.

Bande de valence anionique ($E_g \cong E_{g1}$, Fig. 5) : pour un composé AX_n avec le cation A très électropositif, E_g diminue quand X passe de O^{2-} à S^{2-} , à Se^{2-} et à Te^{2-} , mais, simultanément, l'instabilité augmente.

Les seuls matériaux stables en milieu aqueux sont les oxydes, mais leur gap trop important, (TiO_2 3,2 eV, ZnO 3,2 eV, $SrTiO_3$ 3,4 eV, SnO_2 3,7 eV) ne les adaptent pas à la partie visible du spectre solaire : On a tenté de remédier à cet inconvénient en "sensibilisant" les oxydes. Ceci peut être obtenu en leur incorporant des éléments de transition

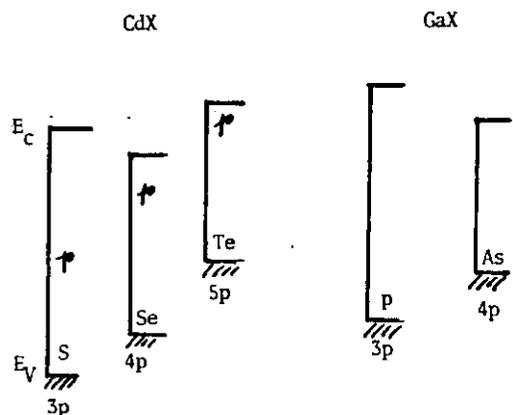


Fig. 6 : Pour un même cation, E_C varie peu, alors que E_V est d'autant moins profond que la période de l'anion est élevée.

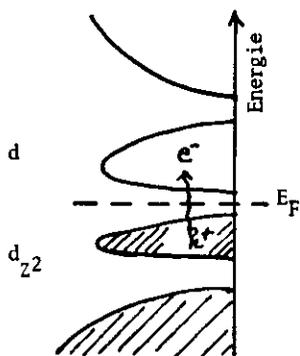


Fig. 7 : Distribution des états d de MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 montrant le gap entre bandes d'origine d.

(Cr, Mn, etc ...) qui, compte tenu de la position énergétique de leurs orbitales d, sont susceptibles de remplir ce rôle. Le rendement de conversion est généralement faible car ces niveaux jouent le rôle de pièges. Une autre voie est la photosensibilisation par des colorants adsorbés à la surface. Ici encore le rendement est très faible, à cause de réactions de recombinaisons, et la stabilité à long terme du colorant adsorbé est loin d'être assurée.

Bande de valence cationique, ($E_g \equiv E_{g2}$ ou E_{g3} , Fig. 5)

Cette situation se présente avec des configurations électroniques de cations à orbitales d incomplètement remplies :

Oxydes : Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 ou composés mettant en jeu ces ions. Le gap est lié à l'éclatement des orbitales d par un champ octaédrique.

Chalcogénures : Le gap correspond à l'éclatement des orbitales d sous l'action d'une distorsion rhomboédrique. Les bandes d sont généralement étroites, et la mobilité des électrons risque d'en être affectée, mais la stabilité chimique sera préservée, car situées à des énergies supérieures au potentiel de décomposition. Ils représentent sans doute la classe de semiconducteurs actuellement la plus prometteuse en vue d'une application pratique, en particulier ceux pour lesquels le gap se trouve entre bandes d'énergie dérivées des orbitales d ($d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$, $d_{x^2-y^2}$) et $E_g \equiv E_{g3}$ MoS_2 (1,13 - 1,6 eV), $MoSe_2$ (1,09 - 1,35 eV), $MoTe_2$ (\sim 1,02 eV) WS_2 (1,2 - 1,6 eV), WSe_2 (1,16 - 1,4 eV) Fig. 7 et ref. (9 - 10).

Ils sont particulièrement stables, car les électrons participant à la transition $d \rightarrow d$ ne sont pas engagées dans les liaisons métal-chalcogène. Ils peuvent être n ou p. Enfin, ils sont de structure lamellaire, c'est à dire que des couches du métal de transition alternent avec des couches de soufre, sélénium ou tellure. Entre les feuillets peuvent s'intercaler des ions (Cu^+ , Li^+ , ...) et il a été proposé d'utiliser leur propriété de photo-intercalation dans des systèmes permettant à la fois la conversion et le stockage.

III - PROGRES RECENTS EN CONVERSION PHOTOELECTROCHIMIQUE

Deux stratégies semblent désormais dominer la recherche de systèmes photoélectrochimiques performants : la stabilisation de semi-conducteurs à petits gaps (Si, GaAs, par exemple) d'une part et l'utilisation de matériaux intrinsèquement stables (WSe_2 , FeS_2 , par exemple) d'autre part.

Stabilisation des SC petits gaps : la cellule solaire ou Si à jonction solide-liquide dont le plus élevé ait été rapporté à ce jour (14 % sous 100 mW/cm^2) utilise un film mince (10 μm environ) d'électrolyte (11). L'idée est la suivante : les techniques de déshydratation des solvants non aqueux ne sont pas suffisamment efficaces pour éliminer complètement les dernières traces d'eau, qui alors corrodent le silicium. Toutefois, en couche ultra-mince, la quantité d'eau résiduelle dans le volume d'électrolyte est tout juste suffisante pour former au maximum trois couches de SiO_2 , et ne peut donc pas entretenir une corrosion continue du silicium. De plus la couche de SiO_2 formée stabilise le silicium. La configuration de la cellule est n-Si / ferrocène-ferricinium dans $CH_3OH / LiClO_4 / ITO$ (verre conducteur) ; $V_{OC} = 0,6 \text{ V}$; $I_{CC} = 35 \text{ mA/cm}^2$ sous 100 mW/cm^2 ; $\eta = 14 \%$.

La faisabilité de ce système a été récemment confirmée par une équipe française (12), qui a transposé la technologie précédente à la cellule solaire n-GaAs / diméthylferrocène, - ferricinium dans $CH_3OH / LiClO_4 / ITO$; $V_{OC} = 0,65 \text{ V}$, $I_{CC} = 21 \text{ mA/cm}^2$ sous 77 mW/cm^2 ; $\eta = 13,5 \%$ non optimisé ; pas de traces visibles de corrosion après 20 jours ($30\,000 \text{ C/cm}^2$).

Des résultats très encourageants ont également été obtenus en milieu aqueux (13) en déposant par pulvérisation cathodique en radio fréquence une couche protectrice (0,5 μm) d'oxyde d'étain et d'indium (ITO), ou de $SrTiO_3$, sur GaAs. Le système est GaAs / ITO ou $SrTiO_3 / KI - KIO_3$ aqueux : $V_{OC} = 0,8 \text{ V}$, $I_{CC} = 2,3 \text{ mA/cm}^2$ sous 29 mW/cm^2 .

Ces résultats très récents font suite, en les améliorant sensiblement, à des résultats plus anciens obtenus aux Bell Telephone Laboratories, USA (14), qui avaient montré le pouvoir protecteur contre la corrosion d'une couche d'oxyde sur p-InP ainsi que de dépôts métalliques en monocouche et un taux de recouvrement de 30 % environ (Ru, Pt sur GaAs ; Ru, Rh, Pt sur InP). Dans ce dernier cas le dépôt métallique agit également comme catalyseur de la réduction du proton en hydrogène. Récemment des essais très encourageants ont été faits pour incorporer les métaux nobles (Pd, Au, Pt et Ru) à un film polymère (poly bithiophène) par électrophotopolymérisation sur la surface du semiconducteur (GaAs, CdS, CdSe) (15). Le film polymère est extrêmement adhérent et la technologie mise au point devrait avoir des retombées importantes dans d'autres applications que la conversion photoélectrochimique.

Pour améliorer la cinétique du dégagement photoélectrochimique de l'hydrogène par modification de surface à des semiconducteurs de type p, des résultats spectaculaires ont été obtenus (16) à l'aide d'hétéropoly-anions (HPA). Sous lumière visible, le silicium de type p peut être modifié en solution acide de l'hétéropolyanion $SiW_{12}O_{40}^{4-}$: l'électrode peut travailler plus de 50 heures sous une densité de courant de 240 mA cm^{-2} sans aucun signe de déclin, produisant H_2 .

Un problème d'une extrême importance économique est la réduction de CO_2 en vue de convertir cette source naturellement abondante de carbone en produits organiques à haute valeur ajoutée. Des expériences de photoréduction de CO_2 en CO dans des systèmes homogènes à base de complexes de métaux de transition en ont été décrits dans la littérature.

Certains complexes des métaux de transition agissent comme électrocatalyseur vis à vis de la réduction de CO_2 dans l'eau. Particulièrement importante est la reconnaissance récente (17) de l'activité du $Ni(\text{cyclam})^{2+}$ qui agit comme un relai catalytique conduisant à la réduction simultanée de H^+ et de CO_2 pour former le "gaz à l'eau", $CO + H_2$, à la jonction p-GaAs / électrolyte aqueux, $Ni(\text{cyclam})^{2+}$.

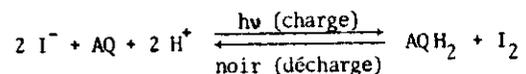
La sélectivité pour la réduction de CO_2 en comparaison de celle de H^+ (ou H_2O) est dans le rapport 3/2 ; CO est le seul produit et, fait très important, la corrosion du semiconducteur est minime. La réduction de CO_2 se fait vers $-0,8 \text{ V/ENH}$, et seulement en présence de $\text{Ni}(\text{cyclam})^{2+}$, qui n'est pas consommé.

Utilisation de matériaux intrinsèquement stables : Nous avons déjà indiqué que la stabilité de ces matériaux était due au fait que les transitions optiques n'exercent pas d'influence directe sur les liaisons chimiques.

Le dichalcogénure lamellaire $n\text{-WSe}_2$ fait partie des matériaux d'électrodes les plus prometteurs puisque des rendements de conversion de 17 % ont été atteints (18) avec le système $n\text{-WSe}_2/\text{KI}, \text{I}_2$ aqueux. Il est essentiel que ce soit une face de Van der Waals exempte de marches qui soit exposée à l'électrolyte.

Une application intéressante de ces dichalcogénures a été proposée (19) pour réaliser des piles photoélectrochimiques de conversion-stockage, c'est à dire susceptibles de restituer comme une pile ordinaire, à l'obscurité, l'énergie stockée sous la lumière. Ces systèmes sont du type : $n\text{-SC}/\text{KI}, \text{I}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{AQ}, \text{AQH}_2/\text{C}$, avec $n\text{-SC} = \text{WSe}_2, \text{WS}_2, \text{MoS}_2$, $\text{AQ} = \text{anthraquinone}$ et $\text{AQH}_2 = \text{dihydroanthraquinone}$.

Le système fonctionne selon :



On peut envisager d'utiliser à la cathode de carbone les hétéropolyanions déjà cités plus haut, qui sont aisément réductibles, dans les systèmes $n\text{-SC}/\text{KI}, \text{I}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{HPA}/\text{C}$, avec $\text{HPA} = \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{PW}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. Ces systèmes sont certainement plus prometteurs que ceux qui utilisaient les propriétés de photointercalation-désintercalation des chalcogénures lamellaires, qui avaient donné lieu à de nombreux travaux il y a quelques années.

Toutefois, les recherches sur les systèmes de conversion-stockage sont assez peu nombreuses. Le projet Texas Instrument, qui n'était d'ailleurs pas totalement photoélectrochimique, ne semble pas avoir débouché, sans doute à cause de sa trop grande complexité.

Des contributions très intéressantes à l'utilisation des chalcogénures sont actuellement faites par des équipes italiennes et allemandes. Il apparaît en effet que certains chalcogénures ternaires sous forme polycristalline pourraient constituer des photoanodes particulièrement efficaces (20). Ce sont : CuIn_5S_8 , AgIn_5Se_8 et surtout CuInSe_2 ($E_g = 1 \text{ eV}$). Les rendements de conversion (10 %) sont les plus hauts qui aient été cités avec des matériaux polycristallins. (8 % avaient été cités il y a quelques années pour $\text{CdSe}_x\text{Te}_{(1-x)}$ sous forme de peinture sur Ti).

Le succès de cette filière dépend sans doute de la mise en oeuvre d'un matériau simple et abondant. Dans cette optique, une pyrite $n\text{-FeS}_2$ synthétique (21) constitue un matériau qui possède des propriétés semiconductrices très favorables ($E_g = 0,95 \text{ eV}$). Sous une illumination intense ($4 - 5 \text{ W/cm}^2$) des densités de courant de $1 - 2 \text{ A/cm}^2$ ont été observées sur monocristaux. Une charge de $623\,000 \text{ C/cm}^2$ a été débitée sans évidence de photocorrosion. Une propriété exceptionnelle de ce matériau est son coefficient d'absorption particulièrement élevé ($\alpha = 6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) qui rend possible l'obtention de photocourants à des films polycristallins ultra-minces, inférieurs au micron. Etant donné l'abondance naturelle du fer et du soufre, la pyrite synthétique est peut-être un matériau d'avenir pour la conversion photoélectrochimique de la lumière.

CONCLUSION

Les cellules solaires photoélectrochimiques sont, maintenant, aussi efficaces et stables que les cellules tout solide. Ces dernières sont essentiellement tributaires du silicium cristallin, semicristallin et amorphe, et des progrès continus dans leur technologie ont conduit à des procédés de fabrication accélérés, des rendements accrus et des prix autour de 5 \$ le watt crête. Les cellules photoélectrochimiques n'ont pas encore dépassé le stade de la recherche et leur fabrication industrielle n'est pas encore prise en considération.

Les résultats qui viennent d'être décrits montrent les très grandes potentialités de la filière. Toutefois, il apparaît nettement aujourd'hui, comme il l'a déjà été mentionné à la fin de l'introduction, que la photoélectrochimie est entraîné de former la base de technologies nouvelles dans un certain nombre de secteurs autres que celui de la conversion⁽²²⁾. Par exemple, on peut citer le développement de peintures à bases de pigments semiconducteurs ($n\text{-TiO}_2$, $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$) beaucoup moins photodégradables ; la fertilisation directe des plantes par production d'ammoniac, NH_3 , sur les particules semiconductrices minérales des sols, en agriculture ; la dépollution des eaux par oxydation photoélectrochimique sur poudres semiconductrices des résidus toxiques (molécules organiques, cyanures) ; l'obtention d'eau ultrapure ; la réalisation de détecteurs photoélectrochimiques (alcools). L'industrie de l'électronique commence à développer les possibilités de la photoélectrochimie des semiconducteurs : métallisations sous forme de dépôts microscopiques, fabrication de microlentilles intégrées pour focaliser la lumière de photodiodes dans les fibres optiques (communications optiques) ; la fabrication de micro-réseaux et réalisation d'arrangements sub-microniques dans les circuits intégrés. On peut raisonnablement penser que, dans l'avenir, des procédés photoélectrochimiques trouveront d'autres applications en électronique (photolithographie, photoélectropolymérisation, traitements de surfaces, de joints de grains, stockage d'informations) en apportant des solutions spécifiques aux problèmes nouveaux que rencontre le développement de cette industrie.

BIBLIOGRAPHIE

N.B. : Les références marquées du signe * sont relatives aux travaux du GRECO Photoélectrodes Semiconductrices directement liées à la conversion d'énergie (électrique, chimique).

- (1) H. GERISCHER, Adv. in Electrochem. Eng., 1, 139 (1961) ; Physical Chemistry, Vol. IX A, H. EYRING Ed., Academic Press, New York 1970, chap. 5.
- (2) A.J. BARD et R. FAULKNER, "Electrochimie, Principes et Applications", Masson Editeur (traduit de l'anglais), Paris, 1983, page 705 et suivantes.
- (3) J.O'M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
- (4) S.R. MORRISON, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York, 1980, section 1.2.
- (5) Book of Abstracts, 6th International Conference on Photochemical Conversion and Storage, July 21-26, 1986, Paris.
- (6) * J. CLAVERIE, dans "L'Interface Semiconducteur Electrolyte", Comptes Rendus de l'Ecole d'Hiver d'Aussois, 9-15 décembre 1984, CNRS éditeur, fascicule principal page 317, et complémentaire, page 17.
- (7) J.M. HONIG, dans "Electrode of Conductive Metallic Oxides", S. TRASATTI, Dir. publ., Elsevier, Amsterdam, 1980, partie A, p. 1.
- (8) J.B. GOODENOUGH, "Les Oxydes des Métaux de Transition", Gauthier Villars Editeur (traduit de l'anglais), Paris, 1973.
- (9) * O. GOROCHOV, ibid. ref., page 373.
- (10) H. TRIBITSCH, Faraday Discussion, Chem. Soc., 70, 190, 1981.

- (11) J.F. GIBBONS, G.W. COGAN, C.M. GRONET et N.S. LEWIS, Appl. Phys. Lett., 45 (10), 1095, 1984.
- (12)* N. GABOUZE et O. GOROCHOV, ibid. ref. (5).
- (13)* C. PUPRICHITKUN, J. CLAVERIE et G. CAMPET, ibid. ref. (5).
- (14) A. HELLER, Acc. Chem. Res., 14, 154, 1981.
- (15)* G. HOROWITZ, D. CNINGUE et F. GARNIER, ibid. ref. (5); F. GARNIER et G. TOURILLON, Mol. Cryst. and Liq. Crystals, 121, 305, 1985.
- (16)* B. KEITA et L. NADJO, ibid. ref. (5); B. KEITA et L. NADJO, J. Electroanal. Chem., 199, 229, 1986.
- (17)* J-P. PETIT, M. BELEY, P. CHARTIER, J-P. COLLIN et J-P. SAUVAGE, ibid. ref. (5); M. BELEY et al., J. Electroanal. Chem., 206 (1-2), 333, 1986.
- (18)* C. AZAIEZ, F. LEVY, G. CAMPET et J. CLAVERIE, ibid. ref. (5).
- (19)* B. KEITA et L. NADJO, ibid. ref. (5); J. Electroanal. Chem., 163, 171, 1984.
- (20) M. ARFELLI, R. LUZI, B. SCROSATI, L. PERALDO BICELLI et G. RAZZINI, ibid. ref. (5).
- (21) A. ENNAOUI, S. FLECHTER, G. CHATZITHEODOROU et H. TRIBUTSCH, ibid. ref. (5); A. ENNAOUI et al., J. Electrochem. Soc., 132, 1579, 1985, ibid., 133, 97, 1986.
- (22) A. HELLER, ibid. ref. (5).

REMERCIEMENTS :

L'auteur tient à témoigner de l'appui du CNRS-PIRSEM et de l'AFME à propos de ce travail à travers le GRECO Photoélectrodes Semiconductrices.